



TITLE:

ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを用いるポーラログラフ分析法の研究( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

石橋, 道弘

---

CITATION:

石橋, 道弘. ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを用いるポーラログラフ分析法の研究. 京都大学, 1964, 理学博士

ISSUE DATE:

1964-12-22

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/211414>

RIGHT:

# 【 21 】

氏 名	石 橋 道 弘 いし ばし みち ひろ
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 85 号
学位授与の日付	昭 和 39 年 12 月 22 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科・専 攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを用いる ポーラロ グラフ分析法の研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 藤永太一郎 教 授 後 藤 良 造 教 授 重 松 恒 信

## 論 文 内 容 の 要 旨

著者は主論文の研究において、微量金属をジエチルジチオカルバミン酸錯体として有機溶媒中に抽出し、さらに、水銀イオンを逆抽出剤としてそれら微量金属を水溶液中に移すことによってそれらのポーラログラフ分析法を可能にしようとしたのである。

主論文第1部においては、タリウム (I 価および III 価)、鉛、カドミウム、ビスマスといった代表的な金属イオンを選び、これらの希薄溶液からの抽出の基礎条件を検討している。すなわち、それらの試料水溶液に各種の pH 値を有する緩衝溶液とキレート試薬であるジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (Na-DDTC) を加え、クロロホルムと振って抽出したのち、これに過塩素酸を加えて乾涸直前まで加熱濃縮し一定容量に希釈してポーラログラフ法によって定量する方法を確立しており、それによって上記各金属の pH～抽出率曲線を求めている。なお、その際、緩衝剤としてクエン酸、酒石酸、リン酸、グリシンなど各種の組成のものを試みている他、マスキング剤としてシアン化カリウム、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) を添加するなどしてそれらの抽出率に及ぼす効果を詳細に調べている。その結果、緩衝溶液の種類は抽出率曲線にほとんど影響しないが、マスキング剤として EDTA を併用したとき、クエン酸と酒石酸とは補助マスキング剤としても作用し、鉛が定量的に抽出される pH 領域をさらに減少させることを明らかにしている。マスキング剤の効果としては、シアン化カリウムの影響は小さいが、EDTA はタリウム、カドミウム、鉛などの抽出可能な pH 領域を著しくせばめることを見出している。

主論文第2部においては水銀イオンを逆抽出剤として第1部で検討した金属イオンをクロロホルム層から水層中に再びもどしたとき、それら金属の定量を行なうため、過剰の水銀イオンと共存するそれらの金属イオンのポーラログラフ分析法を検討している。すなわち、銅、ビスマス、タリウム、鉛、およびカドミウムは 0.5M 酢酸アンモニウム、0.1M 酒石酸からなる支持電解質溶液中において、よく分離した良好なポーラログラフ波を示すが、これに水銀イオンが共存すると、直流ポーラログラフ法では、顕著な極大を伴う前放電波となって妨害し、また、交流ポーラログラフ、矩形波ポーラログラフのいずれを用いて

も、やはり銅波に重複する異常波を現出すること、従って、多量水銀の共存下においては、上記支持電解質だけの溶液では、微量金属の分析が困難であることを認めている。ついで、著者は、水銀の前放電波の影響をまぬがれるために、交流または矩形波のポーラログラフを使用し、さらに、供試液に各種の表面活性剤を加えて、水銀の異常波を除去する検討を行ない、上記支持電解質の他に、ポリアクリルアミドと寒天とを加えれば、それが可能であることを見出している。その結果、矩形波ポーラログラフ法を用いれば、 $2 \times 10^{-3} \text{M}$  水銀溶液中の  $2 \times 10^{-6} \text{M}$  の銅が定量可能であることを示している。

参考論文その 1 は、主論文に関連した研究であって、微量の銅を DDTC キレートとしてクロロホルム中に抽出したのち、水銀イオンを用いて、水層中に逆抽出し、ヒドラジンをういて水銀だけを金属に還元して残存する微量の銅を定量した報告である。その 2、その 3 は、銀中の微量のビスマスを定量するために、水酸化アルミニウムに後者だけを共同沈殿させ、それを適当な支持電解質溶液に溶解させてポーラログラフ分析を行なった研究であり、その 4 は、イオン交換樹脂カラムを用いて、酢酸のクロル置換体 3 種を分離した研究である。

## 論文審査の結果の要旨

最近、金属イオンの分離と濃縮とに溶媒抽出が広く使われているが、そのあと主として吸光光度法によって定量が行なわれ、ポーラログラフによる定量法はまだ十分検討されていない。

著者は、主論文において、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (Na-DDTC) を金属イオンのキレート生成剤として用い、生成したキレートをクロロホルム中に抽出したのち、水銀イオンを用いてさらに金属イオンを水溶液中に逆抽出し、ポーラログラフ分析法によってそれらを定量する研究を行なっている。

主論文第 1 部においては、ポーラログラフ分析に適した代表的な金属であるタリウム、鉛、カドミウム、ビスマスについて、それらのイオンの希薄水溶液から DDTC キレートを生成させて、クロロホルム中に抽出する最適条件を決定するための基礎的検討を行なっている。すなわち、各種の組成の pH 緩衝溶液を用いて pH～抽出率曲線を精細に求めると共に抽出率におよぼす各種のマスキング剤の効果を調べ、それらの併用によって共存金属の分離抽出の条件を明らかにしている。著者が本研究において行なった各金属の定量法は、いずれも水溶液中において金属の DDTC キレートを生成させたのち、これをクロロホルム中に抽出し、得られたクロロホルム層に過塩素酸を加えて乾涸直前まで加熱濃縮することによって、DDTC を分解したのち、残液を IN 過塩素酸に希釈して直流ポーラログラフ分析を行なうという方法であるが、これらは上記の抽出条件決定に有用であるばかりでなく、実用的にも優れた分析方法であるといえることができる。

主論文第 2 部においては、第 1 部で行なった抽出条件の基礎検討に基づいて定量的にクロロホルム中に濃縮された金属キレートを、加熱分解によって定量するのではなくして、水銀を逆抽出剤として水溶液中にもたらすことによって定量を行なわんとしている。この場合、0.5M 酢酸アンモニウム、0.1M 酒石酸からなる溶液に抽出すれば、銅、ビスマス、タリウム、鉛およびカドミウムはポーラログラフ的によく分離した良好な波を与え、定量が極めて正確容易に行なわれるが、逆抽出剤として加えた過剰の水銀が妨

害をする。著者は、この妨害を避けるために定量に交流、あるいは矩形波のポーラログラフを使用すると共に、さらに上記溶液に各種の表面活性剤を加えて、水銀の異常波を除去する検討を行ない、ポリアクリルアミドと寒天とによって、満足する結果を得ている。すなわち、最適条件において矩形波ポーラログラフを用いれば、 $2 \times 10^{-2} \text{M}$  水銀溶液中の  $2 \times 10^{-6} \text{M}$  の銅が定量可能であることを示している。

主論文第1部および第2部を通じて確立された方法は、微量金属イオンを2回の抽出操作によって分離濃縮すると共に直ちにポーラログラフ分析に供試することを可能とするものであって、従来試みられたことのない優れた方法であるといえることができる。

また、参考論文その1は、主論文と一連のDDTC逆抽出法の研究であり、その2、その3は共同沈殿を用いる微量分析法、その4は、イオン交換法による酢酸のクロル誘導体の分離に関する研究であって、そのいずれにおいても貴重な知見を得ている。

要するに、著者石橋道弘は、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを用いるポーラログラフ分析法を研究するに当たって、溶媒抽出法を適用し、微量金属の分析化学に優れた貢献をしたものであって、関連した分野に寄与するところが少なくない。

また、主論文、参考論文を通じて、この分野に豊富な知識および優れた研究能力をもっていることを認めることができる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。